

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局(43) 国際公開日
2005 年 6 月 23 日 (23.06.2005)

PCT

(10) 国際公開番号
WO 2005/056612 A1(51) 国際特許分類⁷: C08C 19/02,
C08L 101/00, C08K 3/00, 5/00

(21) 国際出願番号: PCT/JP2004/018237

(22) 国際出願日: 2004 年 12 月 1 日 (01.12.2004)

(25) 国際出願の言語: 日本語

(26) 国際公開の言語: 日本語

(30) 優先権データ:
特願2003-409476 2003 年 12 月 8 日 (08.12.2003) JP
特願2004-246954 2004 年 8 月 26 日 (26.08.2004) JP
特願2004-324229 2004 年 11 月 8 日 (08.11.2004) JP

(71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): ニッタ株式会社 (NITTA CORPORATION) [JP/JP]; 〒5560022 大阪府大阪市浪速区桜川 4 丁目 4 番 2 6 号 Osaka (JP).

(71) 出願人 および

(72) 発明者: 井上 眞一 (INOUE, Shinichi) [JP/JP]; 〒4790834 愛知県常滑市千代ヶ丘 5 丁目 1 番地 Aichi (JP).

(72) 発明者; および

(75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 西尾 智博 (NISHIO, Tomohiro) [JP/JP]; 〒6391032 奈良県大和郡山市池沢町 1 7 2 ニッタ株式会社奈良工場内 Nara (JP). 伊藤 晴彦 (ITO, Haruhiko) [JP/JP]; 〒6391032 奈良県大和郡山市池沢町 1 7 2 ニッタ株式会社奈良工場内 Nara (JP). 堀内 健一 (HORIUCHI, Kenichi) [JP/JP]; 〒6391032 奈良県大和郡山市池沢町 1 7 2

ニッタ株式会社奈良工場内 Nara (JP). 笠崎 敏明 (KASAZAKI, Toshiaki) [JP/JP]; 〒6391032 奈良県大和郡山市池沢町 1 7 2 ニッタ株式会社奈良工場内 Nara (JP).

(74) 代理人: 後藤 幸久 (GOTO, Yukihiisa); 〒5300044 大阪府大阪市北区東天満 2 丁目 7 番 1 6 号 マスダビル 2 0 2 Osaka (JP).

(81) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NA, NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM, ZW.

(84) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IS, IT, LI, LU, MC, NL, PL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

添付公開書類:
— 国際調査報告書

2 文字コード及び他の略語については、定期発行される各 PCT ガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語のガイダンスノート」を参照。

(54) Title: RUBBERY PRODUCT OR RUBBERY SUBSTANCE CONTAINING PRODUCT

(54) 発明の名称: ゴム状製品又はゴム状物質含有製品

(57) Abstract: A rubbery product or rubbery substance containing product, comprised of or produced from a natural polyisoprenoid hydrogenation product or modification product thereof. In the rubbery product or rubbery substance containing product, there is contained a rubbery elastomer produced from a natural polyisoprenoid hydrogenation product or modification product thereof. As the natural polyisoprenoid hydrogenation product, use can be made of, for example, a polymer obtained by reacting a natural polyisoprenoid with hydrogen in the presence of a hydrogenation catalyst in a solvent. The hydrogenation ratio of the natural polyisoprenoid hydrogenation product is preferably 50% or higher. Further, it is preferred that the natural polyisoprenoid hydrogenation product have a weight average molecular weight of 20×10^4 or more and exhibit a molecular weight distribution of 2.0 or greater. The rubbery product or rubbery substance containing product exhibits high thermal stability and weather resistance, and further due to the use of raw materials from plants, is preferred from the viewpoint of resources and environment.

(57) 要約: 天然ポリイソプレノイド水素添加物又はその変性体より構成若しくは形成されたゴム状又はゴム状物質含有製品。このゴム状又はゴム状物質含有製品には、天然ポリイソプレノイド水素添加物又はその変性体より形成されたゴム状弾性体が含まれる。天然ポリイソプレノイド水素添加物として、例えば、天然ポリイソプレノイドを溶媒中、水素化触媒の存在下、水素と反応させて得られる高分子を使用できる。天然ポリイソプレノイド水素添加物の水素添加率は、好ましくは 50% 以上である。また、天然ポリイソプレノイド水素添加物としては、重量平均分子量が 20 万以上であり、且つ分子量分布が 2.0 以上であるのが好ましい。前記ゴム状又はゴム状物質含有製品は高い耐熱性及び耐候性を有するとともに、植物由来の原料を用いるため、資源、環境の面でも優れている。

WO 2005/056612 A1

明 細 書

ゴム状製品又はゴム状物質含有製品

5 技術分野

本発明はゴム状製品又はゴム状物質含有製品等に関する。より詳細には、本発明はゴム状弾性体とその製造法、特に、天然ポリイソプレノイドを水素添加によって飽和度を高めることにより構造変性した天然ポリイソプレノイド水素添加物より形成されたゴム状弾性体とその製造法に
10 関する。このゴム状弾性体は、耐熱性、耐候性、耐摩耗性、S E T性及び耐寒性に優れており、タイヤ、チューブ、医療用ゴム製品、ラテックス浸漬製品、ゴム糸、ベルト、免震、防振、パッキンなどの工業用ゴム製品として有用である。

また、本発明はゴム状重合体又はその変性体からなる樹脂改質剤、該
15 樹脂改質剤を含む樹脂組成物、及び該樹脂組成物からなる成形品に関する。特に、天然ポリイソプレノイドを水素添加によって飽和度を高めることにより構造変性して得られるゴム状重合体又はその変性体からなる樹脂改質剤と、樹脂及び該樹脂改質剤とを含む樹脂組成物、並びに該樹脂組成物からなる成形品に関する。前記樹脂組成物は、バンパー、ダッ
20 シュボード、ラジエターグリル、サイドモールなどの自動車内外装部品、エアコン、テレビなどの家電製品内外装部品、パソコン、デジタルカメラ、携帯電話などの電子機器内外装部品などの耐熱性、耐候性、耐衝撃性を必要とする樹脂成形品等可以使用できる。

さらに、本発明は天然ポリイソプレノイドラテックスをラテックス状
25 態のまま水素添加して構造変性し、飽和度を高めた高分子体とした変性ラテックスと、前記変性ラテックスを用いて調製又は作製された天然ポ

リイソプレノイド水素添加物又はその変性体含有製品に関する。

背景技術

天然ポリイソプレノイドはヘベアブラジリエンス種（ヘベア種ゴム
5 ノキ）の樹木から採取される天然ゴムに代表される、ある種の植物やキノコが生合成により作り出すイソプレン単位（ C_5H_8 ）で構成される重合体の総称である。天然ポリイソプレノイドは、ヘベア種ゴムノキのほか、インドゴムノキ、トチュウ、チチタケなどのラクタリウス（*Lactarius*）属キノコ等の多くの植物やキノコから産生されることが知られて
10 いる。しかし、天然ゴム以外の天然ポリイソプレノイドはほとんど工業的に利用されていない。これは、ゴムとして利用するには、多くのポリイソプレノイドの立体構造が天然ゴムほど規則的でないこと、重合度が小さく分子量が十分大きくないこと、多量に産出させることが経済的に難しいことなどの理由による。

15 一方、天然ゴムは、その栽培方法、品質の安定化など長年の研究と努力により、安定に、しかも安価に供給されるようになっており、タイヤをはじめとする種々のゴム製品に用いられている最も汎用的なゴム材料である。この天然ゴムは、ゴム弾性や強度に優れるが、耐油性、耐薬品性、耐熱性、耐候性に劣る特徴がある。このため、優れたエコマテリアル
20 ルであるにもかかわらず、用途は限られ、いわゆる高性能、多機能材料としては使用されない。

産業界では、近年になって、特に自動車においては、その低燃費化や排ガス規制への対応に伴って、エンジンルーム内の温度が上昇する傾向にあり、エンジンルーム内に用いられるゴム製品は、より高温環境下で
25 使用されるようになってきている。このため、このようなゴム製品にはより高い耐熱性が求められている。また、世の中では環境浄化の気運が

高まりつつあり、地球温暖化の要因の一つである二酸化炭素の削減が大きな課題となっている。ゴム・プラスチック産業においては、その大半は石油原料からなる合成ゴムが使用されており、この廃棄の際に発生する二酸化炭素に対する関心も高く、近年では廃棄せずに再利用可能な熱可塑性エラストマー（T P E）が多く開発、使用されるようになってきている。しかしながら、永久に再利用することは不可能で、最終的には廃棄されることとなる。また、T P Eにおいても石油を原料とするものであるため、世界環境の観点からは、必ずしも理想的なゴム材料とは言えない。このため、植物より抽出した原料から作られ、且つ生分解性を有するプラスチックなどが開発されつつある。

ジャーナル オブ アプライド ポリマー サイエンス（Journal of Applied Polymer Science）、第 6 6 巻、第 1 6 4 7 頁～第 1 6 5 2 頁（1 9 9 7 年）には、天然ゴムを有機溶媒中、ロジウム錯体触媒の存在下、1 0 0 ℃の温度で水素と反応させて、天然ゴムの水素添加物を得る方法が記載されている。しかし、この文献における研究は水素化反応の速度論的研究とポリマーの熱的物性の研究にとどまっている。

他方、ポリプロピレン樹脂（PP）やポリエチレン樹脂（PE）などの汎用プラスチックは、その多様な機械特性と成形加工性、高いコストパフォーマンス及び易リサイクル性を持つため、様々な分野で広く利用されている。また近年サトウキビやトウモロコシなどの植物を原料としているポリ乳酸などのバイオプラスチックが、環境面で注目されている。しかしながら、これらのプラスチック製品に対しては、更なる製品の軽量化が求められ、より高い耐衝撃性及び剛性が求められている。

従来、樹脂の耐衝撃性を改良する試みが数多く行われている。例えば、特開平 7 - 3 3 0 9 6 4 号公報には非晶性樹脂へのスチレン系エラストマーの添加、特開平 1 1 - 2 9 3 0 5 8 号公報にはポリプロピレンへ

のオレフィン系共重合体の添加、特開昭 6 1 - 1 9 6 5 2 号公報にはポリアセタール樹脂への熱可塑性ポリウレタンの添加、特開 2 0 0 4 - 1 4 3 3 1 5 号公報にはポリ乳酸への天然ゴムの添加が提案されている。しかし、スチレン系エラストマーの添加ではスチレンを含有することから、耐候性が十分でなく、また環境配慮の点から適当でない。また、オ
5 レフィン系共重合体および熱可塑性ポリウレタンの添加では、低温での耐衝撃性が十分でない。さらに、天然ゴムの添加では耐候性及び成形外観が劣るという問題がある。

前記のように、天然ポリイソプレノイドは、ヘベア種ゴムノキの他に
10 、多くの植物やキノコが作り出すことが知られているが、最近の環境対応の社会的要求の高まりより、植物由来のこれらの材料を有効に利用することに関する研究が盛んに行われ、植物の生合成機構の解明およびバイオテクノロジーの進歩とともに、今後広く使用されるようになることが期待されている。

15 また、天然ポリイソプレノイドラテックスは、樹木からラテックス状態で採取され、手袋、カテーテル、コンドームなどの浸漬製品や、水系塗料及びコーティング剤の原料として利用されている。しかし、これらのラテックス製品においても、耐熱性、耐候性等が十分でなく、これらの特性の向上が求められている。

20

発明の開示

本発明の目的は、天然ポリイソプレノイドを原料として製造できるとともに、高い耐熱性及び耐候性を備えたゴム状製品又はゴム状物質含有製品を提供することにある。

25 本発明の他の目的は、天然ポリイソプレノイドを原料として製造でき、優れた機械的特性と、高い耐熱性、耐寒性及び耐候性を備えたゴム状

弾性体とその製造法を提供することにある。

本発明のさらに他の目的は、樹脂に、高い耐候性、耐衝撃性、低温での耐衝撃性及び優れた成形外観を付与できる、環境に配慮した植物を原料とする樹脂改質剤を提供することにある。

- 5 本発明の他の目的は、樹脂本来の特性を損なうことなく、高い耐候性、耐衝撃性、低温での耐衝撃性又は優れた成形外観が付与された樹脂組成物及び成形品を提供することにある。

- 本発明のさらに他の目的は、天然ポリイソプレノイドラテックスを原料として製造でき、高い耐熱性及び耐候性を備えた製品を得る上で有用
10 な変性ラテックスと、該変性ラテックスより得られる製品を提供することにある。

- 本発明者らは、上記目的を達成するため鋭意検討を重ねた結果、天然ポリイソプレノイドを水素添加して得られる高分子を成形加工すると、
優れた機械的特性を有するとともに、耐熱性、耐寒性及び耐候性の高い
15 ゴム状弾性体が見出された。また、天然ポリイソプレノイドを水素添加して得られるゴム状重合体を樹脂に添加すると、樹脂に対して、高い耐候性、耐衝撃性、低温での耐衝撃性、優れた成形外観を付与できることを見出し、本発明を完成した。さらに、天然ポリイソプレノイドラテックスをラテックス状態のまま水素添加して得られる変性ラ
20 テックスから得られる製品が高い耐熱性及び耐候性を有することを見出した。本発明は、これらの知見に基づいて完成されたものである。

すなわち、本発明は、天然ポリイソプレノイド水素添加物又はその変性体より構成若しくは形成されたゴム状又はゴム状物質含有製品を提供する。

- 25 前記本発明のゴム状又はゴム状物質含有製品の第1として、天然ポリイソプレノイド水素添加物又はその変性体より形成されたゴム状弾性体

が挙げられる。前記天然ポリイソプレノイド水素添加物として、例えば、天然ポリイソプレノイドを溶媒中、水素化触媒の存在下、水素と反応させて得られる高分子を使用できる。天然ポリイソプレノイド水素添加物の水素添加率は、好ましくは50%以上である。また、天然ポリイソ
5 プレノイド水素添加物としては、重量平均分子量が20万以上であり、且つ分子量分布が2.0以上であるのが好ましい。天然ポリイソプレノイド水素添加物には、例えば、ヘベア種ゴムノキ、インドゴムノキ、トチュウ又はラクタリウス (Lactarius) 属キノコ由来のイソプレン単位重合物の水素添加物が含まれる。

10 本発明は、また、天然ポリイソプレノイド水素添加物又はその変性体を含むゴム組成物を成形加工に付すことを特徴とするゴム状弾性体の製造法を提供する。

前記本発明のゴム状又はゴム状物質含有製品の第2として、天然ポリイソプレノイドを水素添加したゴム状重合体又はその変性体からなる樹脂改質剤が挙げられる。前記ゴム状重合体は、天然ポリイソプレノイド
15 を溶媒中、水素化触媒の存在下、水素と反応させて得られる高分子であってもよい。ゴム状重合体における天然ポリイソプレノイドの水素添加率は50%以上であるのが好ましい。ゴム状重合体としては、重量平均分子量が20万以上であり、且つ分子量分布が2.0以上であるのが好
20 ましい。

本発明は、また、樹脂と前記の樹脂改質剤とを含む樹脂組成物を提供する。この樹脂組成物において、樹脂改質剤の含有量は樹脂100重量部に対して0.1~100重量部程度であるのが好ましい。

本発明は、さらに、前記樹脂組成物からなる成形品を提供する。

25 前記本発明のゴム状又はゴム状物質含有製品の第3として、天然ポリイソプレノイドラテックスを水素添加して得られる変性ラテックスが挙

げられる。この変性ラテックスには、天然ポリイソプレノイドラテックスを、水素化触媒の存在下、水素と反応させて得られる変性ラテックスが含まれる。変性ラテックス中の天然ポリイソプレノイド水素添加物の水素添加率は50%以上であるのが好ましい。天然ポリイソプレノイドラテックスとして、ヘベア種ゴムノキ、インドゴムノキ、トチュウ又はラクタリウス (Lactarius) 属キノコ由来のラテックスを使用できる。

本発明は、また、前記変性ラテックスを用いて調製又は作製された天然ポリイソプレノイド水素添加物又はその変性体含有製品を提供する。

本発明によれば以下の効果が奏される。

10 本発明のゴム状製品又はゴム状物質含有製品は、天然ポリイソプレノイドを原料として製造できるとともに、高い耐熱性及び耐候性を備えている。

本発明におけるゴム状弾性体は、天然ポリイソプレノイドから製造でき、優れた機械的特性と、高い耐熱性、耐寒性及び耐候性を備えている

15 。

本発明における樹脂改質剤によれば、環境に配慮した植物を原料とし、樹脂に、高い耐候性、耐衝撃性、低温での耐衝撃性、優れた成形外観等を付与できる。

また、本発明における樹脂組成物及び成形品は、樹脂本来の特性を損なうことなく、高い耐候性、耐衝撃性、低温での耐衝撃性、優れた成形外観等が付与されている。

さらに、本発明における変性ラテックスより得られる天然ポリイソプレノイド水素添加物含有製品は、高い耐熱性と耐候性を備える。また、耐薬品性、耐寒性、機械的特性等の点でも優れている。さらに、植物由来の原料を用いるため、資源、環境の面でも好ましい。

25

発明を実施するための最良の形態

本発明のゴム状製品又はゴム状物質含有製品は、天然ポリイソプレノイド水素添加物又はその変性体より構成若しくは形成されている。

天然ポリイソプレノイド水素添加物は、天然ポリイソプレノイドを水素添加（水添、水素化）することにより得ることができる。天然ポリイソプレノイドとしては、イソプレン単位（ C_5H_8 ）を構成単位とする重合体であれば特に限定されないが、代表的な例として、ヘベア種ゴムノキ、インドゴムノキ、トチュウ等の植物由来のポリイソプレノイド、チチタケなどのラクタリウス（*Lactarius*）属キノコ等のキノコ由来のポリイソプレノイドが挙げられる。水素添加に際しては、天然ポリイソプレノイドは、植物やキノコから抽出又は採取したものをそのまま用いてもよく、それを適当な手段で精製したものをを用いてもよい。

本発明における変性ラテックスは天然ポリイソプレノイドラテックスをラテックス状態（水性乳濁液状態）のまま水素添加して得られる。天然ポリイソプレノイドラテックスとしては、イソプレン単位（ C_5H_8 ）を構成単位とする重合体のラテックスであれば特に限定されないが、代表的な例として、前記ヘベア種ゴムノキ等の植物由来のポリイソプレノイドラテックス、前記チチタケ等のキノコ由来のポリイソプレノイドラテックスが挙げられる。天然ポリイソプレノイドラテックスとしては、植物やキノコから採取したものをそのまま用いてもよく、また、それを適当な濃度にまで希釈又は濃縮したもの、脱蛋白処理等の適宜な処理を施したものをを用いてもよい。

天然ポリイソプレノイドの水素添加反応は、例えば、天然ポリイソプレノイドを適当な溶媒中、水素化触媒の存在下、水素と反応させることにより行われる。前記のように、天然ポリイソプレノイドのラテックスを水素添加反応に付してもよい。前記溶媒としては、天然ポリイソプレ

ノイドを溶解又は分散可能であって反応を阻害しないものであればよく、例えば、ベンゼン、トルエン、キシレン、エチルベンゼンなどの芳香族炭化水素；ペンタン、ヘキサン、ヘプタン、オクタン、デカンなどの脂肪族炭化水素；シクロペンタン、シクロヘキサン、メチルシクロヘキサンなどの脂環式炭化水素；アセトン、メチルエチルケトンなどのケトン；酢酸エチル、酢酸ブチルなどのエステル；メタノール、エタノール、イソプロピルアルコール、ブタノールなどのアルコール；ジエチルエーテル、テトラヒドロフランなどのエーテル；水；これらの混合溶媒などが挙げられる。溶媒の使用量は、攪拌操作等が円滑に行えるような量
5 であればよいが、一般には、原料として用いる天然ポリイソプレノイド 1 重量部に対して 10 ～ 200 重量部、好ましくは 15 ～ 60 重量部程度である。なお、天然ポリイソプレノイドは溶媒に完全に溶解していてもよく、分散状態であってもよい。

反応で使用する水素化触媒としては、炭素－炭素二重結合の水素添加
15 に一般に用いられる均一系又は不均一系触媒を用いることができる。均一系触媒としては、例えば、 $RhCl(PPh_3)_3$ 等のロジウム錯体触媒などの金属錯体触媒（特に、周期表第 8 族、第 9 族又は第 10 族金属元素を含む錯体触媒）；カルボン酸ニッケル－トリアルキルアルミニウム、塩化パラジウム、酢酸パラジウムなどの金属塩或いは金属を含むイ
20 オン性化合物（特に、周期表第 8 族、第 9 族又は第 10 族金属元素を含む金属塩）などが挙げられる。また、不均一系触媒としては、例えば、 $Pd/CaCO_3$ 、 Pd/C 等のパラジウム触媒などの固体触媒（特に、周期表第 8 族、第 9 族又は第 10 族金属元素を含む触媒活性成分を担体に担持した触媒）などが用いられる。触媒の使用量は、触媒の種類等によっても異なるが、一般には、原料として用いる天然ポリイソプレノイド
25 ド（原料として天然ポリイソプレノイドラテックスを用いる場合には、

該ラテックス中の天然ポリイソプレノイド) に対して0.01～30重量%、好ましくは0.1～20重量%程度である。

なお、天然ポリイソプレノイドラテックスを水素添加する場合等、溶媒として水を用いる場合において、触媒として塩化パラジウム等の金属塩を用いる場合には、触媒の可溶化のため、塩化ナトリウムなどの塩を系内に添加してもよい。触媒として塩化パラジウム等の金属塩を用いた場合には、該金属塩は反応系中で還元されて、高い触媒活性を有する金属超微粒子が生成する。

反応温度は、触媒の種類等によって異なるが、例えば、前記金属錯体触媒などを用いる場合には、例えば50～80℃、好ましくは60～80℃、さらに好ましくは65～75℃程度の範囲から選択できる。反応温度が高すぎると、ゴムのゲル化や分子切断（低分子量化）などの副反応が多く進行し、所望の機械的強度や熱的特性を有するゴム状弾性体に適したポリマーを得ることが困難になる。例えば、反応温度を90℃以上にすると、24時間の反応で重量平均分子量は18万まで低下し、機械的強度及びクリープ特性の高い成形品が得られなくなる。また、反応温度を100℃以上にすると、ゲル化が著しく起こり、ゴムとして後の加工を行うことができなくなる。反応温度が低すぎると反応速度が低下し、生産性の点で不利である。

なお、特に、天然ポリイソプレノイドラテックスを水素添加に付す場合には、反応温度は、触媒の種類等によって異なるが、前記金属錯体触媒などを用いる場合には、例えば0～100℃、好ましくは10～70℃程度の範囲から選択できる。また、塩化パラジウム等の金属塩などを用いる場合には、例えば0～100℃、好ましくは10～60℃程度である。反応温度が高すぎると、ラテックスが凝固しやすくなるとともに、分子切断（低分子量化）などの副反応が多く進行し、所望の特性（機

械的強度や熱的特性) が得られにくくなる。また、反応温度が低すぎると反応速度が低下し、生産性の点で不利である。

反応圧力としては、反応効率、操作性、装置のコスト等を考慮して適宜選択でき、触媒の種類や反応温度等によっても異なるが、例えば前記
5 金属錯体触媒などを用いる場合には、通常 0.1 ~ 1.5 MPa、好ましくは 2 ~ 10 MPa である。また、塩化パラジウム等の金属塩などを用いる場合には、通常大気圧 ~ 1.5 MPa、好ましくは大気圧 ~ 10 MPa である。反応時間は反応温度や反応圧力に応じて適宜選択できる。

反応系に水が存在すると、触媒の種類によっては触媒活性が低下する
10 場合があるので、反応の前(触媒添加前)に、予めモレキュラーシーブ等の脱水剤を用いて系内の水分を除去しておいてもよい。

反応は、水素の存在下又は水素の流通下で行われ、反応方式は、バッチ式、セミバッチ式、連続式等の何れの方式も採用できる。

反応終了後、反応で生成したポリマー(天然ポリイソプレノイド水素
15 添加物; ゴム状重合体)は、沈殿、再沈殿、濾過、洗浄、乾燥等の精製手段により精製、単離できる。また、本発明における変性ラテックスは、反応混合液から濾過等の手段で触媒を除去することにより得ることができる。なお、塩化パラジウム等の金属塩を触媒として用いた場合には、反応終了後、反応混合液を酸素又は空気の存在下で攪拌したり、或い
20 は反応混合液に適当な酸化剤(例えば、過酸化水素等)を添加すると、系内で一旦還元されて生成した金属が酸化されて凝集し、粒径が大きくなり、濾過等による除去が容易になる。

天然ポリイソプレノイド水素添加物(ゴム状重合体)の水素添加率は、好ましくは 50% 以上、さらに好ましくは 70% 以上、特に好ましくは 90% 以上(中でも 95% 以上)である。水素添加率が高いほど、耐
25 熱性、耐老化性、耐候性、耐摩耗性、SET 性に優れたゴム状弾性体そ

の他の製品を得ることができる。なお、水素添加率 r は原料である天然ポリイソプレノイド中の炭素－炭素二重結合の水素添加された割合 [$r = (D_0 - D) / D_0 \times 100 (\%)$; D_0 は天然ポリイソプレノイド中の炭素－炭素二重結合の量 (mol / g) 、 D は反応後の水素添加物中の炭素－炭素二重結合の量 (mol / g) である] を示す。本明細書では、天然ポリイソプレノイド中の炭素－炭素二重結合の量 D_0 は、便宜上、イソプレンのホモポリマーと仮定した場合の値を採用する。反応後の水素添加物中の炭素－炭素二重結合の量 D は、 $^1\text{H-NMR}$ 又はヨウ素価測定により求めることができる。なお、水素添加された部位は、通常エチレン－プロピレン交互共重合構造を有している。天然ポリイソプレノイド水素添加物としては、主鎖の少なくとも 50% 以上（好ましくは 70% 以上、特に 90% 以上、とりわけ 95% 以上）がエチレン－プロピレン交互共重合構造となっているのが望ましい。

天然ポリイソプレノイド水素添加物（ゴム状重合体）の重量平均分子量は、例えば 20 万以上、好ましくは 40 万以上、さらに好ましくは 60 万以上である。重量平均分子量が小さすぎると、物理的強度及びクリープ特性が低下し、好ましくない。重量平均分子量の上限については特に制限はないが、例えば 300 万程度である。なお、前述のように、水素添加反応の反応温度が高すぎると、重量平均分子量が小さくなる。

天然ポリイソプレノイド水素添加物（ゴム状重合体）の分子量分布 [M_w (重量平均分子量) / M_n (数平均分子量)] は、例えば 2.0 以上、好ましくは 2.3 以上、さらに好ましくは 2.6 以上である。分子量分布が小さすぎると、加工性が低下し、好ましくない。分子量分布の上限については特に制限はないが、例えば 7.0 程度である。なお、水素添加反応の反応温度が高すぎると、高分子量側のポリマーが切断されやすくなり、分子量分布が小さくなる。

本発明において、天然ポリイソプレノイド水素添加物（ゴム状重合体）の変性体としては、例えば、グラフト変性体、エポキシ化変性体、カルボキシル化変性体、架橋体などが挙げられる。前記グラフト変性体は、例えば、天然ポリイソプレノイド水素添加物（ゴム状重合体）とグラフト可能な単量体とを乳化重合、溶液重合、塊状重合、懸濁重合などの慣用の重合に付することにより得ることができる。

グラフト可能な単量体としては、例えば、（メタ）アクリル酸、マレイン酸、無水マレイン酸、イタコン酸、無水イタコン酸、フマル酸等のカルボキシル基含有単量体；2-ヒドロキシエチル（メタ）アクリレート、2-ヒドロキシプロピル（メタ）アクリレート等のヒドロキシ基含有単量体；グリシジル（メタ）アクリレート等のエポキシ基含有単量体；（メタ）アクリルアミド、N-メチロール（メタ）アクリルアミド、ジアセトンアクリルアミド、マレイン酸モノアミド等のアミド系単量体；ジメチルアミノエチル（メタ）アクリレート等のアミノ基含有単量体などが挙げられる。グラフト可能な単量体の量は、天然ポリイソプレノイド水素添加物（ゴム状重合体）100重量部に対して、例えば0.1～1000重量部、好ましくは1～200重量部、さらに好ましくは5～100重量部程度である。

重合の際には、重合の種類に応じて、重合開始剤、連鎖移動剤、乳化剤等を使用できる。重合開始剤、連鎖移動剤、乳化剤は慣用のものを使用できる。重合方法は特に限定されず、一括添加法、逐次添加法等の慣用の方法を採用できる。

本発明のゴム状又はゴム状物質含有製品には、天然ポリイソプレノイド水素添加物又はその変性体より形成されたゴム状弾性体が含まれる。前記ゴム状弾性体は、上記のようにして得られた天然ポリイソプレノイド水素添加物又はその変性体を含むゴム組成物を成形加工（特に、架

橋を伴った成形加工)に付すことにより製造できる。前記ゴム組成物には、成形品の用途等に応じて種々の配合剤が添加、配合される。このような配合剤として、例えば、素練り促進剤、軟化剤・可塑剤、架橋用配合剤、老化防止剤、発泡剤、カップリング剤、加工助剤、着色剤、充填剤、補強剤などが挙げられる。

素練り促進剤としては、例えば、芳香族ジスルフィド系化合物、芳香族メルカプタン金属塩系化合物などが挙げられる。軟化剤・可塑剤には、鉱物油系軟化剤、植物油系軟化剤、合成軟化剤などが含まれる。

架橋用配合剤には、架橋剤、加硫促進剤、加硫促進助剤、スコーチリターダ等が使用される。架橋剤としては、硫黄や不溶性硫黄（加硫剤）、ジクミルペルオキシド等の過酸化物（パーオキシサイド）、オキシムなどが挙げられる。架橋剤の使用量は、天然ポリイソプレノイド水素添加物又はその変性体 100 重量部に対して、例えば 0.3～5 重量部程度である。加硫促進剤としては、例えば、グアニジン系化合物、チウラム系化合物、ジチオカルバミン酸塩系化合物、チアゾール系化合物、スルフェンアミド系化合物などが挙げられる。加硫促進剤の使用量は、天然ポリイソプレノイド水素添加物又はその変性体 100 重量部に対して、例えば 0.2～5 重量部程度である。加硫促進助剤としては、例えば、酸化亜鉛などが挙げられる。加硫促進助剤の使用量は、天然ポリイソプレノイド水素添加物又はその変性体 100 重量部に対して、例えば 1～10 重量部程度である。スコーチリターダとしては、例えば、無水フタル酸、N-シクロヘキシルチオフタルイミドなどが挙げられる。

老化防止剤としては、アミン系老化防止剤、フェノール系老化防止剤、硫黄系二次老化防止剤、リン系二次老化防止剤、トリブチルチオウレア、ワックスなどが挙げられる。発泡剤には、無機発泡剤及び有機発泡剤が含まれる。カップリング剤としては、白色充填剤用カップリング剤

、カーボンブラック用カップリング剤などが用いられる。加工助剤としては、パラフィン、炭化水素樹脂、ステアリン酸等の高級脂肪酸、ステアリン酸アミド等の高級脂肪酸アミド、ステアリン酸ブチル等の高級脂肪酸エステル、ステアリルアルコールなどの高級脂肪族アルコール、グリセリン脂肪酸エステル等の脂肪酸と多価アルコールの部分エステル、ステアリン酸亜鉛等の高級脂肪酸金属塩などの滑剤；クマロン樹脂、フェノール樹脂・テルペン系樹脂、石油系炭化水素樹脂、ロジン誘導体等の粘着付与剤などが挙げられる。加工助剤の使用量は、天然ポリイソプレノイド水素添加物又はその変性体 100 重量部に対して、例えば 0.1 ~ 10 重量部程度である。

着色剤としては、無機顔料、有機顔料が使用される。また、充填剤としては、カーボンブラック、シリカなどの補強性充填剤；補強用短繊維；クレー・タルク類、炭酸塩類、アルミナ水和物、硫酸バリウムなどの非補強性充填剤；導電性物質などの機能性充填剤などが挙げられる。充填剤の使用量は、天然ポリイソプレノイド水素添加物又はその変性体 100 重量部に対して、例えば 1 ~ 200 重量部、好ましくは 5 ~ 100 重量部程度である。

前記ゴム組成物の成形加工は、ゴム組成物を混練りする混練り工程、及び前記混練り工程で得られた混練り物（配合ゴム）を成形する成形工程により行われる。混練り工程の前に、天然ポリイソプレノイド水素添加物又はその変性体を素練りする素練り工程を設けてもよい。混練りは、2 本ロールや密閉式二軸混練り機などを用いて行うことができる。成形は、混練りした未架橋状態の流動性のある配合ゴムを成形と同時に加熱架橋する方式（型加硫）、混練りした未架橋状態の流動性のある配合ゴムを押出機、カレンダーなどで成形した後、缶加硫や連続加硫によって加熱架橋する方式などにより行われる。型加硫における成形方式とし

ては、圧縮成形、トランスファー成形、射出成形、射出圧縮成形、液状射出などの何れの方式も採用できる。成形加工後、通常、仕上げ、表面処理が施される。

こうして得られたゴム状弾性体（成形品）は、優れた機械的特性を有
5 するとともに、天然ゴムと比較して、特に耐熱性が著しく高い。また、
S E T 性や耐候性にも優れ、特にパーオキサイド架橋したものは耐摩耗
性にも優れる。また、天然ポリイソプレノイド水素添加物が線状の擬エ
チレンープロピレン完全交互共重合体であることから、代表的な合成ゴ
ムである E P D M（エチレンープロピレンージエンゴム）等と比較して
10 、ガラス転移温度が低く、優れた耐寒性を示す。また、加工性や疲労耐
久性にも優れる。

前記ゴム状弾性体は、タイヤ、チューブ、医療用ゴム製品、ラテック
ス浸漬製品、ゴム糸、ベルト、免震、防振、パッキンなどの工業用ゴム
製品として使用できる。

15 本発明のゴム状又はゴム状物質含有製品には、また、天然ポリイソプ
レノイドを水素添加したゴム状重合体又はその変性体からなる樹脂改質
剤が含まれる。

前記ゴム状重合体又はその変性体からなる樹脂改質剤の形状及び形態
は、特に限定されず、粉粒状、塊状、ペレット状等の何れであってもよ
20 い。これらの形状及び形態は慣用の方法により形成できる。樹脂改質剤
には適宜な添加剤が添加されていてもよい。

本発明の樹脂組成物は樹脂と前記樹脂改質剤とを含む。前記樹脂には
、天然物系ポリマー樹脂、微生物合成系ポリマー樹脂、化学合成系ポリ
マー樹脂が含まれる。天然物系ポリマー樹脂としては、植物や動物等に
25 含まれるポリマー又はその誘導体であれば特に限定されず、例えば、キ
トサン、リグニン、デンプン、ニトロセルロース、アセチルセルロース

- 、グラフト化セルロースなどが挙げられる。微生物合成系ポリマー樹脂としては、微生物が産生するポリマー又はその誘導体であれば特に限定されず、例えば、ポリヒドロキシブチレート、及びその誘導体などが例示される。化学合成系ポリマー樹脂としては、化学的に合成されるポリマーであれば特に限定されず、例えば、ポリプロピレンやポリエチレン等のオレフィン系樹脂、ポリスチレン等のスチレン系樹脂、メタクリル樹脂、ポリエチレンテレフタレートやポリブチレンテレフタレート等のポリエステル樹脂、ポリアミド樹脂、ポリカーボネート樹脂、ポリアセタール樹脂、ポリフェニレンエーテル、ポリフェニレンサルファイド、
- 5 ポリサルホン等の熱可塑性樹脂（汎用或いはエンジニアリングプラスチック）；エポキシ樹脂、フェノール樹脂、ユリア樹脂、メラミン樹脂などの熱硬化性樹脂；ポリ乳酸、ポリカプロラクトン、脂肪族ポリエステル、脂肪族ポリエステルアミド、ポリビニルアルコール等の生分解性を有するポリマー樹脂などが挙げられる。これらの樹脂は単独で又は2種
- 10 以上を組み合わせ使用できる。

前記樹脂と樹脂改質剤との比率は用途や所望する特性に応じて適宜選択できる。一般には、樹脂改質剤の量は、樹脂100重量部に対して0.1～100重量部程度であり、好ましくは1～80重量部、さらに好ましくは2～50重量部程度である。樹脂改質剤の量が少なすぎると樹脂の改質効果が小さく、逆に多すぎると樹脂の有する特性が低下しやすくなる。

20

本発明の樹脂組成物には必要に応じて種々の添加剤を添加できる。該添加剤としては、例えば、タルク、ウォラストナイト、シリカ、カオリン、クレー、カーボンブラックなどのフィラー；紫外線吸収剤；酸化防止剤；脂肪酸エステル、高級脂肪族アルコール、金属石鹸などの滑剤；

25 染料；安定剤；可塑剤；難燃剤などが挙げられる。

本発明の樹脂組成物は、例えば、前記樹脂、樹脂改質剤、及び必要に応じて添加剤を、バンバリーミキサー、インターミックスなどの密閉式混練機、一軸押出成形機、二軸押出成形機等のせん断力によって材料を混合できる装置を用いて、均一に混合又は混練することにより製造できる。混合又は混練の温度、時間は、例えば用いた樹脂の融点等を考慮して、均一に混合できる条件を適宜選択できる。混合又は混練の際の添加順序は特に限定されない。例えば、予め前記樹脂改質剤を混練機等で混練し、樹脂改質剤が可塑化した後、樹脂を添加してさらに混練してもよく、また樹脂改質剤と樹脂とを同時に混練機に投入して混練してもよく、樹脂と樹脂改質剤とが均一に混ざるような条件を適宜選択して実施できる。

本発明の樹脂組成物は、射出成形、押出成形、ブロー成形、モールド成形、カレンダー成形、圧縮成形、トランスファ成形などの成形法により成形できる。こうして得られる成形品は、被改質樹脂の特性を保持しつつ、該樹脂よりも優れた特性（例えば、耐衝撃性等の機械的特性、低温での耐衝撃性、耐候性、成形外観、耐熱性等）を備えている。そのため、本発明の樹脂組成物からなる成形品は、樹脂の特性に応じて、バンパー、ダッシュボード、ラジエターグリル、サイドモールなどの自動車内外装部品、エアコン、テレビなどの家電製品内外装部品、パソコン、デジタルカメラ、携帯電話などの電子機器内外装部品などの耐熱性、耐候性、耐衝撃性を必要とする樹脂成形品等に利用できる。

本発明のゴム状又はゴム状物質含有製品には、さらに、天然ポリイソプレノイドラテックスを水素添加して得られる変性ラテックスが含まれる。

この変性ラテックスは、前記のように、天然ポリイソプレノイドラテックスをラテックス状態のまま水素添加して得られる。

本発明の天然ポリイソプレノイド水素添加物又はその変性体含有製品は、こうして得られた変性ラテックスを用いて調製又は作製されている。例えば、前記変性ラテックス又はその変性体（グラフト変性体、エポキシ化変性体、カルボキシル化変性体、架橋体等）に、着色剤（顔料、染料）、可塑剤、分散剤、増粘剤、防かび剤、紫外線吸収剤、酸化防止剤、充填剤、粘着付与樹脂等の添加剤を添加することにより、ラテックス型塗料（水系塗料）、下塗り剤、コーティング剤、シーリング剤、接着剤などを調製することができる。また、前記変性ラテックスに、必要に応じて、素練り促進剤、軟化剤・可塑剤、架橋用配合剤、老化防止剤、発泡剤、カップリング剤、加工助剤、着色剤、充填剤、補強剤などの各種配合剤を添加、配合し、成形加工（特に、架橋を伴った成形加工）に付すことにより種々の製品を製造できる。

素練り促進剤、軟化剤・可塑剤としては前記のものを使用できる。

架橋用配合剤には、架橋剤、加硫促進剤、加硫促進助剤、スコーチリターダ等が使用される。架橋剤、加硫促進剤、加硫促進助剤、スコーチリターダとしては、前記のものを使用できる。架橋剤の使用量は、天然ポリイソプレノイド水素添加物 100 重量部に対して、例えば 0.3 ～ 5 重量部程度である。加硫促進剤の使用量は、天然ポリイソプレノイド水素添加物 100 重量部に対して、例えば 0.2 ～ 5 重量部程度である。加硫促進助剤の使用量は、天然ポリイソプレノイド水素添加物 100 重量部に対して、例えば 1 ～ 10 重量部程度である。

老化防止剤、発泡剤、カップリング剤、加工助剤としては、前記のものを使用できる。加工助剤の使用量は、天然ポリイソプレノイド水素添加物 100 重量部に対して、例えば 0.1 ～ 10 重量部程度である。

着色剤、充填剤としては、前記のものを使用できる。充填剤の使用量は、天然ポリイソプレノイド水素添加物 100 重量部に対して、例えば

1 ~ 200 重量部、好ましくは 5 ~ 100 重量部程度である。

前記成形加工としては、特に制限はなく、ラテックスを原料として成形品を作製する際に通常行われる方法を採用できる。ラテックスを用いる代表的な成形加工として、浸漬法による皮膜成形が挙げられる。浸漬法による皮膜成形は、例えば、前記変性ラテックスに、架橋剤、加硫促進剤、加硫促進助剤等を配合して変性ラテックス組成物を調製し、これに、アノード浸漬法により、内面に凝固液を均一に付着させた型を浸漬して皮膜を形成した後、適当な温度で加熱加硫することにより行われる。このような皮膜成形により得られる製品（浸漬製品）として、例えば、

5 ゴム手袋、カテーテル、コンドーム、指サックなどが挙げられる。

こうして得られた本発明の天然ポリイソプレノイド水素添加物又はその変性体含有製品は、天然ゴム製品と比較して、特に耐熱性及び耐候性に優れる。また、機械的特性、耐寒性、加工性、疲労耐久性、耐薬品性等にも優れている。

15 以下に実施例を挙げて本発明をさらに具体的に説明するが、本発明はこれらの実施例によって限定されるものではない。なお、ポリマー（水素添加天然ゴム）の平均分子量及び分子量分布の測定は、ゲル浸透クロマトグラフィー装置（GPC）を用い、以下の条件で行った。

検出器：示差屈折計（RI）

20 注入液：サンプルの 0.1 重量%テトラヒドロフラン溶液

溶離液：テトラヒドロフラン

定量 ：標準ポリスチレン換算

実施例 1

固形天然ゴム〔商品名「SMR-CV60」、マレーシア産天然ゴム

25 、重量平均分子量（ M_w ）130万、分子量分布（ M_w/M_n ）5.7
〕140gをトルエン6.86kgに溶解した。この溶液に水分を除去

するためモレキュラーシーブを投入し、1日静置した後、モレキュラーシーブを濾去した。オートクレーブに、この濾液と触媒〔RhCl(PPh₃)₃〕8gとを入れ、オートクレーブ内を水素ガスで置換した後、水素ガスを圧入し(8MPa)、70~75℃に加温し、96時間攪拌して、水素添加反応を行った。反応後の溶液に、攪拌しながら、メタノールを少量ずつ、完全に固形ゴムが析出まで加えた。固形物を濾過し、メタノールにより洗浄した。この濾過及び洗浄操作を3回繰り返した後、固形物を60℃で24時間真空乾燥した。得られた固形物(水素添加物)の水素添加率は70%であり、重量平均分子量(Mw)は100万、分子量分布(Mw/Mn)は3.2であった。

得られた水素添加物100重量部、ステアリン酸1重量部、酸化亜鉛5重量部、カーボンブラック〔商品名「N220」、東洋カーボン社製〕20重量部を密閉式混練り機に投入し、40rpm、50℃で3分間混練りした。得られた混練り物と、加硫促進剤〔商品名「ノクセラーCZ」、N-シクロヘキシルベンゾチアジルスルホンアミド(CBS)、大内新興化学(株)製〕2.5重量部と、硫黄1重量部とをオープンロールで混練り(50℃)し、金型形状に合わせて予備成形した後、160℃で約60分間プレス加硫して、2mm厚のシートを作製した。

実施例2

実施例1において、触媒の量を9gとした以外は実施例1と同様の操作を行って、水素添加物を得た。得られた水素添加物の水素添加率は90%であり、重量平均分子量(Mw)は114万、分子量分布(Mw/Mn)は3.2であった。

得られた水素添加物100重量部、ステアリン酸1重量部、酸化亜鉛5重量部、カーボンブラック〔商品名「N220」、東洋カーボン社製〕20重量部を密閉式混練り機に投入し、40rpm、50℃で3分間

混練りした。得られた混練り物と、加硫促進剤〔商品名「ノクセラーCZ」、N-シクロヘキシルベンゾチアジルスルフォンアミド（CBS）、大内新興化学（株）製〕2.5重量部と、硫黄1重量部とをオープンロールで混練り（50℃）し、金型形状に合わせて予備成形した後、160℃で約60分間プレス加硫して、2mm厚のシートを作製した。

実施例3

実施例1において、触媒の量を18gとした以外は実施例1と同様の操作を行って、水素添加物を得た。得られた水素添加物の水素添加率は100%であり、重量平均分子量（Mw）は83万、分子量分布（Mw/Mn）は2.7であった。

得られた水素添加物100重量部、ステアリン酸1重量部、酸化亜鉛5重量部、及びカーボンブラック20重量部を密閉式混練り機に投入し、40rpm、150℃で3分間混練りした。得られた混練り物とパーオキサイド〔商品名「ペロキシモンF40」、日本油脂（株）製〕3重量部とをオープンロールで混練り（50℃）し、金型形状に合わせて予備成形した後、160℃で約60分間プレス加硫（架橋）して、2mm厚のシートを作製した。

比較例1

固形天然ゴム〔商品名「SMR-CV60」、マレーシア産天然ゴム、重量平均分子量（Mw）130万、分子量分布（Mw/Mn）5.7〕100重量部、ステアリン酸1重量部、酸化亜鉛5重量部、カーボンブラック〔商品名「N220」、東洋カーボン社製〕20重量部を密閉式混練り機に投入し、40rpm、50℃で3分間混練りした。得られた混練り物と、加硫促進剤〔商品名「ノクセラーCZ」、N-シクロヘキシルベンゾチアジルスルフォンアミド（CBS）、大内新興化学（株）製〕2.5重量部と、硫黄1重量部とをオープンロールで混練り（5

0℃) し、金型形状に合わせて予備成形した後、160℃で約60分間プレス加硫して、2mm厚のシートを作製した。

比較例 2

固形天然ゴム [商品名「SMR-CV60」、マレーシア産天然ゴム
5、重量平均分子量 (Mw) 130万、分子量分布 (Mw/Mn) 5.7
] 100重量部、ステアリン酸1重量部、酸化亜鉛5重量部、及びカー
ボンブラック [商品名「N220」、東洋カーボン社製] 20重量部を
密閉式混練り機に投入し、40rpm、50℃で3分間混練りした。得
10 られた混練り物とパーオキサイド [商品名「ペロキシモンF40」、日
本油脂 (株) 製] 3重量部とをオープンロールで混練り (50℃) し、
金型形状に合わせて予備成形した後、160℃で約60分間プレス加硫
(架橋) して、2mm厚のシートを作製した。

比較例 3

EPDM (エチレン-プロピレン-ジエンゴム) [商品名「8340
15 A」、DSM (株) 製、重量平均分子量 (Mw) 28万、分子量分布 (Mw/Mn) 2.5] 100重量部、ステアリン酸1重量部、酸化亜鉛
5重量部、カーボンブラック [商品名「N220」、東洋カーボン社製
] 20重量部を密閉式混練り機に投入し、40rpm、150℃で3分
間混練りした。得られた混練り物と、加硫促進剤 [商品名「ノクセラー
20 CZ」、N-シクロヘキシルベンゾチアジルスルホンアミド (CBS)
)、大内新興化学 (株) 製] と、硫黄1重量部とをオープンロールで混
練り (50℃) し、金型形状に合わせて予備成形した後、160℃で約
60分間プレス加硫して、2mm厚のシートを作製した。

比較例 4

25 EPDM (エチレン-プロピレン-ジエンゴム) [商品名「8340
A」、DSM (株) 製、重量平均分子量 (Mw) 28万、分子量分布 (

M_w/M_n) 2.5] 100重量部、ステアリン酸1重量部、酸化亜鉛5重量部、及びカーボンブラック20重量部を密閉式混練り機に投入し、40rpm、150℃で3分間混練りした。得られた混練り物とパーオキサイド〔商品名「ペロキシモンF40」、日本油脂(株)製〕3重量部とをオープンロールで混練り(50℃)し、金型形状に合わせて予備成形した後、160℃で約60分間プレス加硫(架橋)して、2mm厚のシートを作製した。

物性評価試験1

実施例1～3及び比較例1～4で得られたシートにつき、引張試験(破断強度、破断伸び)、硬さ試験(硬度)、熱老化試験、摩耗試験、圧縮永久ひずみ(SET)試験、ガラス転移温度(T_g)の測定、及びオゾン劣化試験を行った。その結果を表1に示す。

(引張試験)

JIS K6251に準拠し、2mm厚のシートを3号ダンベルで打ち抜き、標線間20mm、引張速度500mm/分の条件で引張試験を行い、破断強度[TB(MPa)]、破断伸び[EB(%)]を測定した。

(硬さ試験)

JIS K6253に準拠し、タイプAデュロメーターを用いて硬さ試験を行い、硬度を測定した。

(熱老化試験)

JIS K6257に準拠し、2mm厚のシートを3号ダンベルで打ち抜き、100℃で96時間ギアオープン中で熱老化後、上記と同様に引張試験及び硬さ試験を行い、破断強度TB、破断伸びEB及び硬度の老化の度合い[ΔTB(%), ΔEB(%), Δ硬度(%)]を測定した。

(摩耗試験)

J I S K 6 2 6 4 に準拠し、ピコ摩耗試験機を用い、44 N 荷重、60 r p m, 正逆各 20 回×2 回、計 80 回の条件で摩耗試験を行い、摩耗量 (g) を測定した。

5 (圧縮永久ひずみ試験)

J I S K 6 2 6 2 に準拠し、大型試験片を用い、70℃×24 時間の条件で圧縮永久ひずみ (S E T) 試験を行い、圧縮永久ひずみ S E T (%) を測定した。

(ガラス転移温度の測定)

10 動的粘弾性測定装置 (D M S) を用い、20 H z、5℃/分、-100℃~100℃の昇温過程における t a n δ ピーク温度を測定し、ガラス転移温度 [T g (℃)] を求めた。

(オゾン劣化試験)

15 J I S K 6 2 5 9 に準拠し、2mm厚のシートを1号ダンベル (10mm幅短冊状) で打ち抜き、50%伸長させ、専用ホルダーに固定し、40℃、オゾン濃度 50 p p h m の雰囲気下に96時間置き、オゾンクラックを調べた。

表 1

		実 施 例			比 較 例				
		1	2	3	1	2	3	4	
5	状態	T B (MPa)	7.4	11	12	32.6	18.6	11	11
	物性	E B (%)	280	420	460	570	380	360	330
		硬度	65	63	64	56	54	63	60
	老化	Δ T B (%)	-7	-7	-1	-57	-93	11	-54
	物性	Δ E B (%)	-10	-26	2	-19	-42	-6	-52
		Δ 硬度 (%)	1	4	1	-9	-29	-1	5
10	摩耗量 (g)		0.035	0.028	0.004	0.03	0.1	0.04	0.017
	S E T (%)		12.9	16.4	8	30.3	12	22.6	10
	T g (°C)		-43	-43	-43	-43	-43	-34	-34
	オゾンクラック		C-3	C-2	無し	C-3	C-3	無し	無し

- 15 実施例 1 及び 2 と比較例 1 との比較から、本発明のゴム状弾性体が、天然ゴムから製造された弾性体より耐熱性（耐熱老化性）が著しく優れていることが分かる。実施例 1 及び 2 と比較例 3 との対比、実施例 3 と比較例 4 との対比から、本発明のゴム状弾性体が代表的な合成ゴムである E P D M と比較して耐摩耗性の点で優れており、特にパーオキサイド
- 20 架橋したもの（実施例 3）は、天然ゴムから製造された弾性体（比較例 2）と比べても耐摩耗性が著しく向上していることが分かる。また、本発明のゴム状弾性体のうち水素添加率が 90% 以上のもの（実施例 2，3）は、天然ゴムから製造された弾性体（比較例 1，2）よりも耐候性が向上し、特に水素添加率が 100% のもの（実施例 3）は著しく耐候性
- 25 性に優れる。また、実施例 1 及び 2 と比較例 3 との対比から分かるように、本発明では S E T 性も向上する。さらに、本発明のゴム状弾性体は

ガラス転移温度が天然ゴムから製造された弾性体と同程度であり、耐寒性の点でEPDMよりも優れている。このように、本発明のゴム状弾性体によれば、天然ゴムの優れた特性を保持しつつ、耐熱性や耐候性等の天然ゴムの欠点を改善できるので、広い分野に使用できると共に、植物
5 由来の原料を用いるため、資源、環境の面でも好ましい。

製造例 1

固形天然ゴム〔商品名「SMR-CV60」、マレーシア産天然ゴム、重量平均分子量(Mw) 130万、分子量分布(Mw/Mn) 5.7〕140gをトルエン6.86kgに溶解した。この溶液に水分を除去
10 するためモレキュラーシーブを投入し、1日静置した後、モレキュラーシーブを濾去した。オートクレーブに、この濾液と触媒[RhCl(PPh₃)₃] 18gとを入れ、オートクレーブ内を水素ガスで置換した後、水素ガスを圧入し(8MPa)、70~75℃に加温し、96時間攪拌して、水素添加反応を行った。反応後の溶液に、攪拌しながら、メタ
15 ノールを少量ずつ、完全に固形ゴムが析出まで加えた。固形物を濾過し、メタノールにより洗浄した。この濾過及び洗浄操作を3回繰り返した後、固形物を60℃で24時間真空乾燥した。得られたゴム状重合体(水素添加天然ゴム;粉末状)における水素添加率は100%であり、重量平均分子量(Mw)は83万、分子量分布(Mw/Mn)は2.7で
20 あり、収量は130gであった。得られたゴム状重合体を¹³C-NMRにより分析したところ、擬エチレン-プロピレン完全交互共重合構造を有していることが確認された。

実施例 4

150±10℃に温度調節された混練機(ラボプラストミル)に製造
25 例1で得られた水素添加天然ゴム3gを投入し、3分間混練して可塑化させた。水素添加天然ゴムが可塑化した後、混練機を200±10℃に

温度調節し、ここにPP（ポリプロピレン）〔住友化学工業（株）製、商品名「AZ564」〕30gを投入し、3分間混練した。次いで、タルク〔キシダ化学（株）製、商品名「タルク020-76005」〕6gを混練機に投入し、2分間混練した。得られた混練物を一旦取り出して室温まで冷却し、直径3mmの大きさに粉碎した。粉碎した混練物（樹脂）を200±10℃に温度調節された射出成形機に投入し、射出成形して試験片を得た。

実施例 5

水素添加天然ゴムの使用量を6gに変更した以外は実施例4と同様の操作を行い、試験片を得た。

実施例 6

150±10℃に温度調節された混練機（ラボプラストミル）に製造例1で得られた水素添加天然ゴム6gを投入し、3分間混練して可塑化させた。水素添加天然ゴムが可塑化した後、ここにポリ乳酸〔（株）島津製作所製、商品名「ラクティール9030」〕30gを投入し、3分間混練した。次いで、タルク〔キシダ化学（株）製、商品名「タルク020-76005」〕6gを混練機に投入し、2分間混練した。得られた混練物を一旦取り出して室温まで冷却し、直径3mmの大きさに粉碎した。粉碎した混練物（樹脂）を150±10℃に温度調節された射出成形機に投入し、射出成形して試験片を得た。

比較例 5

PP（ポリプロピレン）〔住友化学工業（株）製、商品名「AZ564」〕30g、及びタルク〔キシダ化学（株）製、商品名「タルク020-76005」〕6gを200±10℃に温度調節された射出成形機に投入し、射出成形して試験片を得た。

比較例 6

150 ± 10 °Cに温度調節された混練機（ラボプラストミル）にNR（天然ゴム）〔商品名「SMR-CV60」、マレーシア産天然ゴム、重量平均分子量（M_w）130万、分子量分布（M_w/M_n）5.7〕6gを投入し、3分間混練して可塑化させた。天然ゴムが可塑化した後、混練機を200 ± 10 °Cに温度調節し、ここにPP（ポリプロピレン）〔住友化学工業（株）製、商品名「AZ564」〕30gを投入し、3分間混練した。次いで、タルク〔キシダ化学（株）製、商品名「タルク020-76005」〕6gを混練機に投入し、2分間混練した。得られた混練物を一旦取り出して室温まで冷却し、直径3mmの大きさに粉砕した。粉砕した混練物（樹脂）を200 ± 10 °Cに温度調節された射出成形機に投入し、射出成形して試験片を得た。

比較例 7

150 ± 10 °Cに温度調節された混練機（ラボプラストミル）にEPM（エチレン-プロピレンゴム）〔住友化学工業（株）製、商品名「エスプレンV0115」〕6gを投入し、3分間混練して可塑化させた。EPMが可塑化した後、混練機を200 ± 10 °Cに温度調節し、ここにPP（ポリプロピレン）〔住友化学工業（株）製、商品名「AZ564」〕30gを投入し、3分間混練した。次いで、タルク〔キシダ化学（株）製、商品名「タルク020-76005」〕6gを混練機に投入し、2分間混練した。得られた混練物を一旦取り出して室温まで冷却し、直径3mmの大きさに粉砕した。粉砕した混練物（樹脂）を200 ± 10 °Cに温度調節された射出成形機に投入し、射出成形して試験片を得た。

比較例 8

150 ± 10 °Cに温度調節された混練機（ラボプラストミル）にSEBS（スチレン-ブタジエンスチレンブロック共重合体の水素添加物

）〔旭化成工業（株）製、商品名「タフテックH1042」〕6gを投入し、3分間混練して可塑化させた。SEBSが可塑化した後、混練機を $200 \pm 10^{\circ}\text{C}$ に温度調節し、ここにPP（ポリプロピレン）〔住友化学工業（株）製、商品名「AZ564」〕30gを投入し、3分間混練した。次いで、タルク〔キシダ化学（株）製、商品名「タルク020-76005」〕6gを混練機に投入し、2分間混練した。得られた混練物を一旦取り出して室温まで冷却し、直径3mmの大きさに粉碎した。粉碎した混練物（樹脂）を $200 \pm 10^{\circ}\text{C}$ に温度調節された射出成形機に投入し、射出成形して試験片を得た。

10 比較例 9

$150 \pm 10^{\circ}\text{C}$ に温度調節された混練機（ラボプラストミル）にポリ乳酸〔（株）島津製作所製、商品名「ラクティール9030」〕30gを投入し、3分間混練した。次いで、タルク〔キシダ化学（株）製、商品名「タルク020-76005」〕6gを混練機に投入し、2分間混練した。得られた混練物を一旦取り出して室温まで冷却し、直径3mmの大きさに粉碎した。粉碎した混練物（樹脂）を $150 \pm 10^{\circ}\text{C}$ に温度調節された射出成形機に投入し、射出成形して試験片を得た。

比較例 10

$150 \pm 10^{\circ}\text{C}$ に温度調節された混練機（ラボプラストミル）にNR（天然ゴム）〔商品名「SMR-CV60」、マレーシア産天然ゴム、重量平均分子量（ M_w ）130万、分子量分布（ M_w/M_n ）5.7〕6gを投入し、3分間混練して可塑化させた。NRが可塑化した後、ここにポリ乳酸〔（株）島津製作所製、商品名「ラクティール9030」〕30gを投入し、3分間混練した。次いで、タルク〔キシダ化学（株）製、商品名「タルク020-76005」〕6gを混練機に投入し、2分間混練した。得られた混練物を一旦取り出して室温まで冷却し、直径

3 mmの大きさに粉砕した。粉砕した混練物（樹脂）を $150 \pm 10^{\circ}\text{C}$ に温度調節された射出成形機に投入し、射出成形して試験片を得た。

物性評価試験 2

実施例 4～6 及び比較例 5～10 で得られた成形体（試験片）につき
5 、常温耐衝撃強度、低温耐衝撃強度、耐候性、成形外観の測定、評価を行った。その結果を表 2 に示す。

（常温耐衝撃強度）

ASTM D-256 に準拠して、アイゾット衝撃強度（ノッチあり）を測定した。

10 （低温耐衝撃強度）

−30℃の条件下で、ASTM D-256 に準拠した、アイゾット衝撃強度（ノッチあり）を測定した。

（耐候性）

JIS K 7219 に準拠し、3ヶ月間の屋外暴露を行った。暴露
15 後、試験片の表面状態を目視にて観察し、暴露前と変化がないものを○、小さな亀裂及びクレージングが発生しているものを×とした。

（成形外観）

成形体の表面状態を目視で観察し、アバタ及び層間剥離などの無い平滑な表面状態を有するものを○、アバタや層間剥離などが見られ表面が
20 平滑でないものを×とした。

表 2

	実 施 例				比 較 例					
	4	5	6		5	6	7	8	9	10
P P	100	100	0		100	100	100	100	0	0
ポリ乳酸	0	0	100		0	0	0	0	100	100
水素添加天然ゴム	10	20	20		0	0	0	0	0	0
N R	0	0	0		0	20	0	0	0	20
E P M	0	0	0		0	0	20	0	0	0
S E B S	0	0	0		0	0	0	20	0	0
タルク	20	20	20		20	20	20	20	20	20
衝撃強度(J/m) 常温	76	112	58		65	71	83	92	33	52
衝撃強度(J/m) -30℃	14	21	15		10	11	15	16	5	11
耐候性	○	○	○		○	×	○	×	○	×
成形外観	○	○	○		○	×	○	○	○	×

実施例 4 及び 5 と比較例 5 との比較から、本発明の樹脂改質剤を樹脂に添加することにより常温耐衝撃性及び低温耐衝撃性が著しく向上することが分かる。実施例 5 と比較例 6 ～ 8 との対比、実施例 6 と比較例 9 ～ 10 との対比から、本発明の樹脂組成物からなる成形体は、樹脂に天然ゴム、EPM又はSEBSを添加して得られる樹脂組成物からなる成形体と比較して、常温耐衝撃性、低温耐衝撃性、耐候性、成形外観に優れることが分かる。このように、本発明によれば、樹脂の本来の特性を保持しつつ耐衝撃性、低温耐衝撃性等を改善できるので、広い分野に使用できると共に、植物由来の原料を用いるため、資源、環境の面でも好ましい。

実施例 7

塩化パラジウム 0.3 g、塩化ナトリウム 0.5 g 及び水 10 g をビーカーに入れ、完全に溶解するまで攪拌混合して触媒水溶液を調製した。内容積 200 ml のオートクレーブに、脱蛋白天然ゴムラテックス（固形ゴム分 60 重量%）50 g と上記の触媒水溶液を入れ、容器内部を水素置換した後、水素により加圧し（10 atm = 1.01 MPa）、攪拌しながら 30℃で 24 時間反応させた。容器内を除圧し、開放系のまま空気雰囲気下で引き続き 12 時間攪拌した。反応混合液を濾過して触媒を除去した。

得られた水素化天然ゴムラテックス（変性ラテックス）166.7 重量部に、ボールミルで粉碎した硫黄 1 重量部、亜鉛華 0.5 重量部、及び加硫促進剤〔商品名「ノクセラー BZ」、大内新興化学工業（株）製〕1 重量部を添加してゴムラテックス組成物を調製した。このゴムラテックス組成物に、アノード浸漬法により、凝固液（30 重量%硝酸カルシウム水溶液）を均一に付着させた 50℃に加温した陶器製板を浸漬し、直ちに引き上げ、100℃で 30 分間オーブン中で加熱加硫して加硫

シート（厚さ：100 μ m）を得た。

なお、上記水素化天然ゴムラテックス中の高分子体（水素化天然ゴム）の水素添加率は95%であり、重量平均分子量（ M_w ）は100万、分子量分布（ M_w/M_n ）は3.2であった。

5 実施例 8

実施例 7 において、反応時間を48時間とした以外は実施例 7 と同様の操作を行って、水素化天然ゴムラテックス（変性ラテックス）を得た。得られた水素化天然ゴムラテックス166.7重量部に、ボールミルで粉砕した硫黄1重量部、亜鉛華0.5重量部、及び加硫促進剤〔商品名「ノクセラーBZ」、大内新興化学工業（株）製〕1重量部を添加してゴムラテックス組成物を調製した。このゴムラテックス組成物に、アノード浸漬法により、凝固液（30重量%硝酸カルシウム水溶液）を均一に付着させた50℃に加温した陶器製板を浸漬し、直ちに引き上げ、100℃で30分間オーブン中で加熱加硫して加硫シート（厚さ：100 μ m）を得た。

なお、上記水素化天然ゴムラテックス中の高分子体（水素化天然ゴム）の水素添加率は99%であり、重量平均分子量（ M_w ）は90万、分子量分布（ M_w/M_n ）は3.0であった。

比較例 1 1

20 脱蛋白天然ゴムラテックス（固形ゴム分60重量%）166.7重量部に、ボールミルで粉砕した硫黄1重量部、亜鉛華0.5重量部、及び加硫促進剤〔商品名「ノクセラーBZ」、大内新興化学工業（株）製〕1重量部を添加してゴムラテックス組成物を調製した。このゴムラテックス組成物に、アノード浸漬法により、凝固液（30重量%硝酸カルシウム水溶液）を均一に付着させた50℃に加温した陶器製板を浸漬し、直ちに引き上げ、100℃で30分間オーブン中で加熱加硫して加硫シ

ート（厚さ：100 μ m）を得た。

なお、上記脱蛋白天然ゴムラテックス中の天然ゴムの重量平均分子量（M_w）は120万、分子量分布（M_w/M_n）は5.7である。

物性評価試験 3

- 5 実施例7～8及び比較例11で得られたシートにつき、耐熱性試験及び耐候性試験を行った。その結果を表3に示す。

（耐熱性試験）

- シートを1号ダンベル（10mm幅短冊状；JIS）で打ち抜き、100℃で96時間ギアオープン中で熱老化後、シート表面の状態を調べ、以下の基準で耐熱性を評価した。

○：変化無し

△：表面が若干粘着性を帯びている

×：表面の粘着性が著しい

（耐候性試験）

- 15 JIS K 6259に準拠し、シートを1号ダンベル（10mm幅短冊状）で打ち抜き、50%伸長させ、専用ホルダーに固定し、40℃、オゾン濃度50pphmの雰囲気下に96時間置き、オゾンクラックを調べた。

○：変化無し

- 20 △：細かな亀裂が少量発生した

×：大きな亀裂が多数発生した

表 3

	実施例 7	実施例 8	比較例 11
耐熱性	△	○	×
耐候性	○	○	×

5

請 求 の 範 囲

1. 天然ポリイソプレノイド水素添加物又はその変性体より構成若しくは形成されたゴム状又はゴム状物質含有製品。

5 2. 天然ポリイソプレノイド水素添加物又はその変性体より形成されたゴム状弾性体である請求の範囲第1項記載のゴム状又はゴム状物質含有製品。

3. 天然ポリイソプレノイド水素添加物が、天然ポリイソプレノイドを溶媒中、水素化触媒の存在下、水素と反応させて得られる高分子である請求の範囲第2項記載のゴム状又はゴム状物質含有製品。

4. 天然ポリイソプレノイド水素添加物の水素添加率が50%以上である請求の範囲第2項又は第3項記載のゴム状又はゴム状物質含有製品。

5. 天然ポリイソプレノイド水素添加物の重量平均分子量が20万以上であり、且つ分子量分布が2.0以上である請求の範囲第2項～第4項の何れかの項に記載のゴム状又はゴム状物質含有製品。

6. 天然ポリイソプレノイド水素添加物が、ヘベア種ゴムノキ、インドゴムノキ、トチュウ又はラクタリウス (Lactarius) 属キノコ由来のイソプレン単位重合物の水素添加物である請求の範囲第2項～第5項の何れかの項に記載のゴム状又はゴム状物質含有製品。

7. 天然ポリイソプレノイド水素添加物又はその変性体を含むゴム組成物を成形加工に付すことを特徴とするゴム状弾性体の製造法。

8. 天然ポリイソプレノイドを水素添加したゴム状重合体又はその変性体からなる樹脂改質剤である請求の範囲第1項記載のゴム状又はゴム状物質含有製品。

9. ゴム状重合体が、天然ポリイソプレノイドを溶媒中、水素化触媒

の存在下、水素と反応させて得られる高分子である請求の範囲第 8 項記載のゴム状又はゴム状物質含有製品。

10 10. ゴム状重合体における天然ポリイソプレノイドの水素添加率が 50%以上である請求の範囲第 8 項又は第 9 項記載のゴム状又はゴム状物質含有製品。

11. ゴム状重合体の重量平均分子量が 20 万以上であり、且つ分子量分布が 2.0 以上である請求の範囲第 8 項～第 10 項の何れかの項に記載のゴム状又はゴム状物質含有製品。

10 12. 樹脂と請求の範囲第 8 項～第 11 項記載のゴム状又はゴム状物質含有製品とを含む樹脂組成物。

13. 樹脂 100 重量部に対して樹脂改質剤を 0.1～100 重量部含む請求の範囲第 12 項記載の樹脂組成物。

14. 請求の範囲第 12 項又は第 13 項記載の樹脂組成物からなる成形品。

15 15. 天然ポリイソプレノイドラテックスを水素添加して得られる変性ラテックスである請求の範囲第 1 項記載のゴム状又はゴム状物質含有製品。

16. 天然ポリイソプレノイドラテックスを、水素化触媒の存在下、水素と反応させて得られる請求の範囲第 15 項記載のゴム状又はゴム状物質含有製品。

17. 変性ラテックス中の天然ポリイソプレノイド水素添加物の水素添加率が 50%以上である請求の範囲第 15 項又は第 16 項記載のゴム状又はゴム状物質含有製品。

25 18. 天然ポリイソプレノイドラテックスが、ヘベア種ゴムノキ、インドゴムノキ、トチュウ又はラクタリウス (Lactarius) 属キノコ由来のラテックスである請求の範囲第 15 項～第 17 項の何れかの項に記載

のゴム状又はゴム状物質含有製品。

19. 請求の範囲第15項～第18項の何れかの項に記載のゴム状又はゴム状物質含有製品を用いて調製又は作製された天然ポリイソプレノイド水素添加物又はその変性体含有製品。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2004/018237

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int.Cl⁷ C08C19/02, C08L101/00, C08K3/00, C08K5/00

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

Int.Cl⁷ C08C19/02, C08L101/00, C08L7/00, C08L15/00, C08K3/00, C08K5/00

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Jitsuyo Shinan Koho 1926-1996 Toroku Jitsuyo Shinan Koho 1994-2004

Kokai Jitsuyo Shinan Koho 1971-2004 Jitsuyo Shinan Toroku Koho 1996-2004

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

CA (STN), REGISTRY (STN), JOIS (JICST FILE)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X A	JP 59-161415 A (The Goodyear Tire & Rubber Co.), 12 September, 1984 (12.09.84), Claims; examples 22 to 24 & EP 117221 A1 & US 4452950 A1	1-7, 15-19 8-14
X	NIKHIL K SINGHA, P.P. DE, S. SIVARAM, Homogeneous Catalytic Hydrogenation of Natural Rubber Using RhCl(PPh ₃) ₃ , Journal of Applied Polymer Science, 1997, Vol.66, No.9, 1647-1652	1-7
P, X	Tomohiro NISHIO et al., "Tennen Gomu Suiso Tenkabutsu no Gosei to Bussei", Dai 53 Kai Kobunshi Gakkai Nenji Taikai Yokoshu, (The Society of Polymer Science, Japan), 20 May, 2004 (20.05.04), Vol.53, No.1, page 1671	1-7

☒ Further documents are listed in the continuation of Box C.

☐ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search
25 February, 2005 (25.02.05)

Date of mailing of the international search report
05 April, 2005 (05.04.05)

Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2004/018237

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
P, X	Tomohiro NISHIO et al., "Suiso Tenka Tennen Gomu no Shobusse", 2004 Nen Nenji Taikai Kenkyu Happyo Koenkai Koen Yoshi, (the Society of Rubber Industry, Japan), 20 May, 2004 (20.05.04), page 39	1-7
A	JP 49-17033 B (Bridgestone Tire Co., Ltd.), 26 April, 1974 (26.04.74), Claims & FR 2101485 A5 & GB 1343447 A & DE 2129336 A1	1-19

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl⁷ C08C19/02、C08L101/00、C08K3/00、C08K5/00

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl⁷ C08C19/02、C08L101/00、C08L7/00、C08L15/00、
C08K3/00、C08K5/00

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報 1926-1996年
 日本国公開実用新案公報 1971-2004年
 日本国登録実用新案公報 1994-2004年
 日本国実用新案登録公報 1996-2004年

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

CA (STN)
 REGISTRY (STN)
 JOIS (JICST科学技術文献ファイル)

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
X	JP 59-161415 A (ザ・グッドイヤー・タイヤ・アンド・ラバー・カンパニー) 1984. 09. 12, 特許請求の範囲、実施例 22~24	1-7, 15-19
A	& EP 117221 A1 & US 4452950 A1	8-14
X	NIKHIL K SINGHA, P. P. DE, S. SIVARAM, Homogeneous Catalytic Hydrogenation of Natural Rubber Using RhCl(PPh ₃) ₃ , Journal of Applied Polymer Science, 1997, 第66巻、第9号、1647-1652	1-7

☒ C欄の続きにも文献が列挙されている。☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

「A」 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの
 「E」 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの
 「L」 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)
 「O」 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献
 「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの
 「X」 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの
 「Y」 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの
 「&」 同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

25. 02. 2005

国際調査報告の発送日

05. 4. 2005

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/JP)
 郵便番号100-8915
 東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)
 宮本 純

4 J 3041

電話番号 03-3581-1101 内線 3455

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
P X	西尾智博他、天然ゴム水素添加物の合成と物性、第53回高分子学会年次大会予稿集 (社団法人 高分子学会)、2004. 05. 20、第53巻、第1号、p. 1671	1-7
P X	西尾智博他、水素添加天然ゴムの諸物性、2004年年次大会研究発表講演会講演要旨 (社団法人 日本ゴム協会)、2004. 05. 20、p. 39	1-7
A	J P 49-17033 B (ブリヂストンタイヤ株式会社) 1974. 04. 26, 特許請求の範囲 & F R 2101485 A5 & G B 1343447 A & D E 2129336 A1	1-19